

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МИНЕРАЛОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ
ЦЕМЕНТОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Е.Е. Белозерцева

Научный руководитель доцент А.Н. Никитенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Моделирование представляет собой исследование объектов, процессов и явлений на основании их моделей с целью получения представления о поведении этих объектов. В гидрогеохимии такими объектами являются подземные воды. В данном случае рассматривается взаимодействие цемента и бетонов с водой.

Одной из проблем, с которой пришлось столкнуться при моделировании процессов, таких как растворение цемента и бетонов при их взаимодействии с водой, образование вследствие этого вторичных минералов и др., является недостаток термодинамических данных для клинкерных минералов, составляющих строительные материалы, используемые повсеместно. Исследование данных взаимодействий необходимо для предотвращения различного рода разрушений любых строительных конструкций, включающих в себя цемент. Это актуально для сферы строительства, так как любому материалу присуща коррозия и разрушение с течением времени, а моделирование данного процесса позволит предпринять наиболее правильные меры для защиты от коррозии, а также спрогнозировать поведение цемента в воде, в зависимости от ее химического состава, состава самого цемента и от климатических условий района строительства.

Целью данной работы является дополнение базы термодинамических данных для минералов, входящих в состав цемента, используемых в строительстве.

Для того, чтобы рассчитать термодинамические параметры для клинкерных минералов можно использовать ряд методов, начиная от практических испытаний и заканчивая теоретическими расчетами. В данном случае использовался второй вариант, который позволил без труда, но с небольшой погрешностью рассчитать энтропию и энергию Гиббса на основе закона Неймана-Коппа и уравнения Гиббса.

Методы расчета основаны на эмпирических корреляциях между физико-химическими величинами. Те же корреляции используются в аддитивных методах расчета. Регрессионный анализ, показывающий корреляции между расчетным термодинамическим потенциалом, составом и некоторыми свойствами соединений, аналогичных изучаемым, включает множество аддитивных методов для расчета термодинамических свойств отдельных соединений. Метод адсорбции Неймана-Коппа с его вариантами был успешно использован ранее при расчете термодинамических свойств силикатных минералов, фосфатов, карбонатов, гидросульфатов, боратов, и других соединений. Погрешность расчета данным способом может составлять менее 5%, что сопоставимо с точностью экспериментальных методик [3]. Термодинамические свойства экспериментально неизученных соединений оценивались с использованием регрессионного анализа на основе классического правила аддитивности Неймана-Коппа [4]:

$$F(A_kB_l) = kF(A) + lF(B)$$

где F - произвольный термодинамический или термохимический потенциал; A и B - структурные единицы (элементы, ионы, оксиды и т. Д.), в которые могут быть разложены изучаемые соединения; k и l - числа структурных единиц.

Основными клинкерными минералами являются алит (трехкальциевый силикат), белит (двухкальциевый силикат), трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит. Для двух первых данные термодинамические параметры известны, а для двух других энергия Гиббса и энтропия были рассчитаны следующим образом.

Энтропия соединений была оценена с использованием суммы составляющих оксидов, то есть на основе закона Неймана-Коппа. Например, энтропия четырехкальциевого алюмоферрита ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) аппроксимируется следующим образом:

$$\Delta S(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) = 4S(CaO) + S(Al_2O_3) + S(Fe_2O_3)$$

После получения значений энтропии минералов можно вычислить и энергию Гиббса с помощью классической формулы, используемой в термодинамике:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$$

В итоге были получены термодинамические параметры для 4 клинкерных минералов, приведенные ниже.

Таблица

Термодинамические параметры клинкерных минералов

Название минерала, формула	Энтропия, Дж/моль·К	Энтальпия, кДж/моль	Энергия Гиббса, кДж/моль
Алит (трехкальциевый силикат), $3CaO \cdot SiO_2$	168,7	2932,58	2786,19
Белит (двухкальциевый силикат), $2CaO \cdot SiO_2$	127,7	2310	2194,64
Трехкальциевый алюминат, $3CaO \cdot Al_2O_3$	170,02	-3588,60	-54254,56
Четырехкальциевый алюмоферрит, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	270,47	-5092,89	-85692,95

В основном агрессивными по отношению к цементному камню являются все кислоты и многие соли. Химическая коррозия имеет место чаще всего, а разрушение происходит наиболее интенсивно. Кислоты и некоторые соли вступают в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образуют новые соединения, либо легко растворимые в воде, либо непрочные рыхлые, либо кристаллизующиеся со значительным изменением объема. Иногда это все происходит одновременно. Все кислоты разрушают портландцементный камень. Гипс также кристаллизуется с увеличением объема. Хотя в пластовых водах нет непосредственно соляной и серной кислот (но их образование можно предположить), зато имеется достаточное количество солей, агрессивных по отношению к цементному камню. К таким солям относятся сульфаты (MgSO_4 , CaSO_4), хлориды (MgCl_2 , CaCl_2) [2].

В дальнейшем полученные данные можно будет использовать для моделирования процесса растворения/осаждения цемента и бетонов при взаимодействии с водой в программе ПК Hydrogeo. В базу данных программы вводятся клинкерные минералы с соответствующими термодинамическими параметрами, и, далее, на их основе производится расчет взаимодействия цемента различного состава с водой. В зависимости от соотношений содержания данных минералов и химического состава воды будет наблюдаться различная картина, которая позволит определить, при каком соотношении минералов в цементе он прослужит дольше и подвергнется меньшему размытию.

Применительно к ПК Hydrogeo это выглядит следующим образом:

DataSource	Mineral	Name	H_298	G_mdig	G_experim	S_mdig	S_experim	V_mdig
Маракушев А.А. Доклады академии	Al2O3			-1582216.52144				
s++Ball J.W., Nordstrom D.K., Jenne	Al3Pb9O8(OH)6	Hinsdalite		-4687360.304				0.0001428
Маракушев А.А. Доклады академии	Al2O3			-78663.54				
Маракушев А.А. Доклады академии	Bi2O3			-493449.3102				
Маракушев А.А. Доклады академии	Bi2S3			-153213.9584				
s++ 90how/joh	Ca1.019Na.136K		-11005700	-10114100		805.54		0.0003335
s++	Ca2Cl2(OH)2(H2O)							
	Ca2SiO4	белит, двухкальциевый	2310	0	2194.64	127.7	0	
	Ca3Al2O6	трехкальциевый апоминерал	-3588.6	0	-54254.56	170.02	0	
	Ca3SiO5	алит, трехкальциевый силикат	2932.58	0	2786.19	168.7	0	
	Ca4Al2Fe2O10	четырекальциевый алит	-5092.89	0	-85692.95	270.47	0	
s++	Ca4Cl2(OH)6(H2O)							
Маракушев А.А. Доклады академии	Ca2O3			-1707817.111				
Маракушев А.А. Доклады академии	Ca2S3			-1146575.32				
s++Baes C.F.Jr., Mesmer, R.E., 76.Will	Co(OH)2			-458545.48				0.00002474
Маракушев А.А. Доклады академии	Cr2O3			-1052979.792				
s++Ball J.W., Nordstrom D.K., Jenne	Cu3(PO4)2(H2O)			-11517997.16				0
s++Ball J.W., Nordstrom D.K., Jenne	CuF			-191338.504				0.00001167
s++Ball J.W., Nordstrom D.K., Jenne	CuF2			-501456.584				0.0000024
s++Ball J.W., Nordstrom D.K., Jenne	CuF2(H2O)2			-998252.192				0.00004695
Маракушев А.А. Доклады академии	Dy2O3			-1771362.753				
Маракушев А.А. Доклады академии	Er2O3			-1808355.413				
Маракушев А.А. Доклады академии	Fe2O3			-742498.05				
Маракушев А.А. Доклады академии	Fe2S3			-151945.66				
Маракушев А.А. Доклады академии	Ga2O3			-998289.462				
Маракушев А.А. Доклады академии	Gd2O3			-1731895.263				

Рис. 1 База данных программы ПК HG

В результате проделанной работы была дополнена база данных термодинамических параметров для клинкерных минералов, то есть были рассчитаны энтропия и энергия Гиббса для трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. В дальнейшем эти данные позволят моделировать процессы коррозии цемента и прогнозировать, как они будут вести себя при взаимодействии с водой различного химического состава и в различных климатических условиях.

Литература

1. Букаты М.Б. Численные методы моделирования геомиграции радионуклидов: Учеб. пособие. - Томск: Изд. ТПУ, 2010. - 96 с.
2. Химическое сопротивление и защита от коррозии: учебное пособие / О. Р. Лазуткина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 140 с
3. Essene E. J. Thermodynamics of minerals and mineral reactions // Encyclopedia of Life Support Systems, 2002
4. Koroleva O.N., M.V. Shtenberg, V.A. Bychinsky, A.A. Tupitsyn, K.V. Chudnenko Methods for calculating and matching thermodynamic properties of silicate and borate compounds // Вестник ЮУрГУ Серия «Химия». – 2017 – Т.9, №1 - С. 39–48

МОНИТОРИНГ ВЛИЯНИЯ ПОЛИГОНА ОТХОДОВ НА СОСТОЯНИЕ ВОДНОГО ОБЪЕКТА – РЕКИ КАМЕНКА (ТОМСКИЙ РАЙОН).

А.Г. Бендер

Научный руководитель профессор О.Г. Савичев

Научный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Накопление и утилизация отходов жизнедеятельности людей представляет собой серьезную проблему, без эффективного решения которой невозможно долгосрочное развитие общества. Очевидно, что все этапы обращения с отходами должны контролироваться, а соответствующие мероприятия – корректироваться с учетом информации о состоянии полигонов отходов и окружающей среды. Эти контроль и коррекция должны осуществляться на основе достоверной информации, что и определяет актуальность экологического мониторинга, в целом, и мониторинга полигонов твердых бытовых отходов (ПТБО), в частности. Причем мониторинг ПТБО должен проводиться на всех